

51

Int. Cl. 2:

C 09 J 3-14

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 29 035 A1

11

# Offenlegungsschrift 23 29 035

21

Aktenzeichen: P 23 29 035.9-43

22

Anmeldetag: 7. 6. 73

23

Offenlegungstag: 16. 1. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Haftkleber

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder: Gropper, Hans, Dr.; Böttcher, Bernhard, Dr.; Eisentrager, Klaus;  
6700 Ludwigshafen; Immel, Günther, Dr., 6940 Weinheim;  
Druschke, Wolfgang, Dr., 6711 Dirmstein

DT 23 29 035 A1

Haftkleber

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen aus einem Äthylencopolymerisat und einem natürlichen oder synthetischen Harz als Haftkleber.

Bekannte druckempfindliche Klebstoffe bestehen aus einer Mischung aus einem Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem klebrigmachenden Zusatz wie Kolophonium oder Terpenharzen. Die Verträglichkeit des Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisates mit den klebrigmachenden Zusätzen läßt in manchen Fällen noch zu wünschen übrig. Nachteilig an diesen Mischungen ist auch die ungenügende Wärmebeständigkeit und Kohäsion. Es sind außerdem Mischungen bekannt, die aus einem Äthylen-Äthylacrylat-Copolymerisat bzw. einem Äthylen-Butylacrylat-Copolymerisat und einem klebrigmachenden Zusatz bestehen. Diese Mischungen werden als Schmelzkleber verwendet. Sie haben bei Raumtemperatur eine nicht klebende oder nur schwach klebende Oberfläche und können daher nicht als Haftkleber eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil dieser Mischungen ist die ungenügende Verträglichkeit mit klebrigmachenden Harzen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Haftkleber mit hoher Wärmebeständigkeit und Kohäsion aufzuzeigen, deren Komponenten sehr gut miteinander verträglich sind und die sich auch bei längerer Wärmebehandlung nicht entmischen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Mischung aus 80 bis 30 Gew.% eines Äthylencopolymerisates, das 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert enthält und einen Schmelzindex zwischen 10 und 100 g /10 Min. hat, und 20 bis 70 Gew.% eines klebrigmachenden Harzes als Haftkleber.

Copolymerisate aus Äthylen und Methylacrylat werden durch Copolymerisieren von Äthylen mit Methylacrylat bei Drücken oberhalb 500 atm und Temperaturen zwischen 150 und 400°C in Gegenwart radikalischer Polymerisationsinitiatoren hergestellt. Geeignete Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisate zur Herstellung von Haftklebern enthalten 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert und haben einen Schmelzindex von 10 bis 100 g/10 Min. (gemessen bei einer Temperatur von 190° und einem Auflagegewicht von 2,16 kg gemäß ASTM D 1238/65 T).

Das genannte Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat wird mit klebrigmachenden Zusätzen, sogenannten Tackifiern, gemischt. Geeignete klebrigmachende Harze sind Naturharze, modifizierte Naturharze, sowie Kunstharze. Bei den klebrigmachenden Harzen handelt es sich um feste, amorphe, harte bis spröde, thermoplastische Substanzen, die bei Temperaturen zwischen 40 und 140°C erweichen und im allgemeinen ein Molgewicht bzw. mittleres Molgewicht zwischen 200 und 7 000 aufweisen.

Geeignete Naturharze und modifizierte Naturharze sind beispielsweise Terpenharze (auch Polyterpenharze genannt), Balsamharze, Kolophonharze, Kolophon, hydriertes Kolophon, Ester des Kolophons oder des hydrierten Kolophons, beispielsweise Glycerinester, Pentaerythritester, Äthylenglykolester, Diäthylenglykolester, Triäthylenglykolester, Propyl- oder Methyl ester des Kolophons bzw. des hydrierten Kolophons. Der bei der vollständigen Hydrierung des Kolophons entstehende Hydroabiethylalkohol kann ebenfalls in veresterter Form eingesetzt werden. Beispielsweise eignet sich als Säurekomponente Benzoesäure oder Phthalsäure. Gute klebrigmachende Harze sind auch die üblichen Terpen- und Alkylphenolharze, ferner synthetische Harze, wie Ketonharze, Kohlenwasserstoffharze wie z.B. Cumaronharze, Indenharze oder aus Erdöl gewonnene Kohlenwasserstoffharze, Styrol-Copolymerisate, die beispielsweise durch Polymerisation von Vinyltoluol und Styrol oder Isobutylen und Styrol erhalten werden. Geeignet als Klebrigmacher ist auch Polyisobutylen, das ein Molekulargewicht von 1000 bis 50 000 (bestimmt nach Staudinger) hat.

409883/1111

-3-

Vorzugsweise setzt man diejenigen Harze ein, die möglichst wenig Säuregruppen enthalten und deren Säurezahl unter 100, vorzugsweise zwischen 0 und 20 liegt. Mit Vorteil kann man auch Gemische verschiedener klebrigmachender Harze, beispielsweise Gemische aus 2 bis 4 verschiedenen Harzen verwenden. Sofern man Mischungen von Harzen verwendet, die einen unterschiedlichen Erweichungspunkt haben, beispielsweise ein Gemisch aus Harzen mit Erweichungspunkt um 70°C und Harzen mit Erweichungspunkt um 120°C, so sind die erhaltenen Haftkleber in einem größeren Temperaturbereich verwendbar als ein Haftkleber, der nur ein Harz enthält.

Die Mischungen werden in üblichen Anlagen hergestellt, beispielsweise in einem Knetter, Extruder oder einem Rührbehälter. Man kann die Komponenten auch in Gegenwart eines Lösungsmittels mischen. Als Lösungsmittel eignen sich aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid und Chloroform. Die Mischungen können die Zusätze enthalten, die üblicherweise Äthylencopolymerisaten zugesetzt werden, beispielsweise Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse.

Die Mischung aus dem Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat und einer klebrigmachenden Substanz wird auf Träger aufgebracht, z.B. durch Extrudieren oder Walzen oder mit Hilfe von Gießmaschinen. Dazu ist es, falls über die Schmelze aufgetragen wird erforderlich, die Mischung auf Temperaturen zwischen ca. 120 und 250°C zu erwärmen. Die Mischung kann auch bei Raumtemperatur in Form einer Lösung auf einen Träger aufgetragen werden, allerdings muß dann das Lösungsmittel noch entfernt werden.

Als Träger für die beschriebenen Haftklebmassen eignen sich beispielsweise Papier, textile Gewebe aus Kunst- oder Naturfasern, Vliesstoffe, Holz, Gummi, Metall, Glas, Bitumenbeläge, bitumierte Pappen und Kunststoffplatten bzw. -folien. Die Haftklebmassen werden beispielsweise auf Papier oder Folienbahnen aus Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyäthylen-

glykolterephthalat oder Polystyrol aufgebracht. Um die Haftklebemassen auf wärmeempfindliche Folien aufzutragen, bedient man sich des sogenannten Transfer-Verfahrens, d.h. die Klebemasse wird zuerst als Film auf Silikonpapier aufgebracht, der dann nach dem Erkalten auf die Folie übertragen wird. Die Schmelzviskosität der Haftklebemasse ohne Lösungsmittel beträgt bei einer Temperatur von 180°C 5000 bis 100 000 cP.

Die beschriebenen Haftklebemassen eignen sich zur Herstellung selbstklebender Materialien, beispielsweise selbstklebende Folien, selbstklebenden Etiketten, selbstklebenden Bodenbeläge, selbstklebende Wandbeläge, medizinische Pflaster und selbstklebende Antidröhnmaterialien.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

In den Beispielen werden 40 µm dicke Folien aus Polyäthylenglykolterephthalat mit einem 25 µm (entsprechend 25 g/m<sup>2</sup>) dicken Haftkleberfilm beschichtet. Der Haftkleber kann als Schmelze oder als Lösung (beispielsweise in Toluol) auf die Polyäthylenglykolterephthalat-Folie aufgebracht werden. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist es erforderlich, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abzdampfen. Man steigert dabei die Temperatur der beschichteten Folie nicht über ca. 130°C. Zur Beurteilung der Kleeigenschaften der mit dem Haftkleber beschichteten Folie bestimmt man nach einer Trocknung bei Raumtemperatur sowie nach 7-tägiger Lagerung bei einer Temperatur von 70°C die Oberflächenklebrigkeit mit Hilfe des Probe-Tack-Tests und des Schältests. Außerdem wird die Kohäsion der Klebstoffschicht mit Hilfe des Schertests ermittelt.

Für die Prüfung der Oberflächenklebrigkeit gemäß dem Probe-Tack-Test und dem Schältest wird eine mit Haftkleber beschichtete Folie in 2 cm breite Prüfstreifen geschnitten, die vor und nach der Wärmelagerung bei 70°C in einem Klimaraum bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % 24 Stunden gelagert werden.

409883/1111

- 5 -

Der Probe-Tack-Test wird auf einem Polyken-Probe-Tack-Tester wie er in der Special Technical Publication Nr. 360 der ASTM (19 63) aufgeführt ist, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Kontaktzeit 0,2 sec, Abzugsgeschwindigkeit 2 cm/sec, Gewicht 20 g /cm<sup>2</sup>.

Beim Schältest werden die 2 cm breiten Prüfstreifen auf eine verchromte Platte aufgeklebt und parallel zur Klebeschicht, d.h. unter einem Winkel von 180° abgeschält und die dafür notwendige Kraft gemessen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300 mm/Min. Die Messung wird 24 Stunden nach der Verklebung durchgeführt.

Der Schertest wird nach der in der DT-OS 2 134 688 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Prüfstreifen werden dabei auf ein hochglanzverchromtes Blech mit einer Fläche von 20 x 25 mm geklebt. Das beschichtete Blech wird senkrecht eingespannt. Man belastet das Ende des Klebstreifens mit 1000 g und ermittelt die Zeit, bis sich die Verklebung unter der konstanten Zugspannung löst. Die Messung wird bei 20 und 50 °C ausgeführt.

#### Beispiel 1

Eine 40 µm dicke Polyäthylenglykolterephthalat-Folie wird mit einer 25 µm dicken Schicht aus einer Mischung von 50 Teilen eines Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates und 50 Teilen eines hydrierten Kolophoniums beschichtet, das einen Erweichungspunkt in dem Bereich zwischen 75 und 80°C hat. Das Äthylencopolymerisat enthält 65 Gew.% Äthylen und 35 Gew.% Methylacrylat. Es hat einen Schmelzindex von 50 g/10 Min. Der Erweichungspunkt des Polymerisates beträgt 93°C. Die Klebeeigenschaften der erhaltenen Haftkleberfolie sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß man ein Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisat einsetzt das 60 Gew. % Äthylen und 40 Gew. % Methylacrylat einpolymerisiert enthält. Der Schmelzindex dieses Polymerisates beträgt 15 g/10 Min. Der Erweichungspunkt 115°C. Die Klebeeigenschaften der Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 3

50 Teile des im Beispiel 1 angegebenen Äthylencopolymerisates werden mit 50 Teilen des Phthalsäureesters des Hydroabiethylalkohols, der einen Erweichungspunkt zwischen 60 und 70°C hat, gemischt. Die Mischung wirkt als Haftkleber und wird auf die im Beispiel 1 angegebene Folie in einer Stärke von 25 µm aufgetragen. Man erhält eine selbstklebende Folie, deren Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel 4

70 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates werden mit 30 Teilen eines Kohlenwasserstoffharzes gemischt, das in dem Bereich zwischen 80 und 90°C erweicht. Die Eigenschaften der Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 5

60 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen Äthylencopolymerisates werden bei einer Temperatur von ca. 190°C mit 40 Teilen eines Terpenphenolharzes gemischt, das in dem Bereich zwischen 63 und 70°C erweicht. Die Mischung wird wie im Beispiel 1 angegeben, auf eine Folie aus Polyäthylenglykolteterephthalat in einer Stärke von 25 µm aufgetragen. Man erhält eine selbstklebende Folie, deren Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel 6

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle eines hydrierten Kolophoniums 50 Teile des Pentaerythritesters von hydriertem Kolophonium eingesetzt werden. Das klebrigmachende Harz erweicht in dem Bereich zwischen 102 und 110°C. Die im Beispiel 1 angegebene Folie wird mit der so hergestellten Mischung beschichtet. Die Dicke des Überzugs beträgt 25 µm. Die Eigenschaften der erhaltenen Haftkleberfolie sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 7

25 Teile eines Äthylen-Methylacrylat-Copolymerisates, das 67 Gew.% Äthylen und 33 Gew.% Methylacrylat enthält, einen Schmelzindex von 50 und einen Erweichungspunkt (nach Krämer-Sarnow) von 95°C hat, werden mit 75 Teilen eines Isobutylen-Styrol-Harzes bei einer Temperatur von 220°C gemischt. Das Isobutylen-Styrol-Harz hat einen Erweichungsbereich, der zwischen 80 und 85°C liegt. Die im Beispiel 1 angegebene Folie wird mit einer 25 µm dicken Schicht der so hergestellten Mischung überzogen. Man erhält eine Haftkleberfolie, deren Klebeeigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel Nr.  
Schälfestigkeit nach 24 h  
nach



T a b e l l e

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Schälfestigkeit nach 24 h	1220	1010	1100	810	1030	1060	1800
nach 7 Tg. 70°C	1310	1050	1100	850	1070	1080	1900
Probe Tack	sofort	830	550	720	400	420	700
nach 7 Tg. 70°C	670	370	640	370	410	680	570
Scherfestigkeit bei 20°C							
nach 24 h	↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	48 h
nach 7 Tg. 70°C	↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	Tage ↗↗	55 h
Scherfestigkeit bei 50°C							
nach 24 h	50'	60'	40'	110'	60'	60'	20'
nach 7 Tg. 70°C	70'	75'	50'	120'	70'	65'	30'

409883/1111

Patentanspruch

Verwendung einer Mischung aus 80 bis 30 Gew.% eines Äthylen-copolymerisates, das 25 bis 50 Gew.% Methylacrylat einpolymerisiert enthält und einen Schmelzindex zwischen 10 und 100 g/10Min. hat und 20 bis 70 Gew.% eines klebrigmachenden Harzes als Haftkleber.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG *u*

409883/1111